

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011795934

WPI Acc No: 1998-212844/ **199819**

Related WPI Acc No: 1998-226181

XRAM Acc No: C98-067343

XRPX Acc No: N98-169116

**Polyester resin for toner for electrophotography - comprises tetrahydro-furan-insoluble components with low specified acid value**

Patent Assignee: TOMOEGAWA SEISHISHO KK (TOMO ); TOMOEGAWA PAPER CO LTD (TOMO )

Inventor: NAKAYAMA K; OKUTANI H

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10060104	A	19980303	JP 96238690	A	19960822	199819 B
US 5902709	A	19990511	US 97842423	A	19970424	199926
JP 3075696	B2	20000814	JP 96238690	A	19960822	200043

Priority Applications (No Type Date): JP 96238690 A 19960822; JP 96130690 A 19960426

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10060104	A	9	C08G-063/91	
US 5902709	A		C08G-063/20	
JP 3075696	B2	9	C08G-063/78	Previous Publ. patent JP 10060104

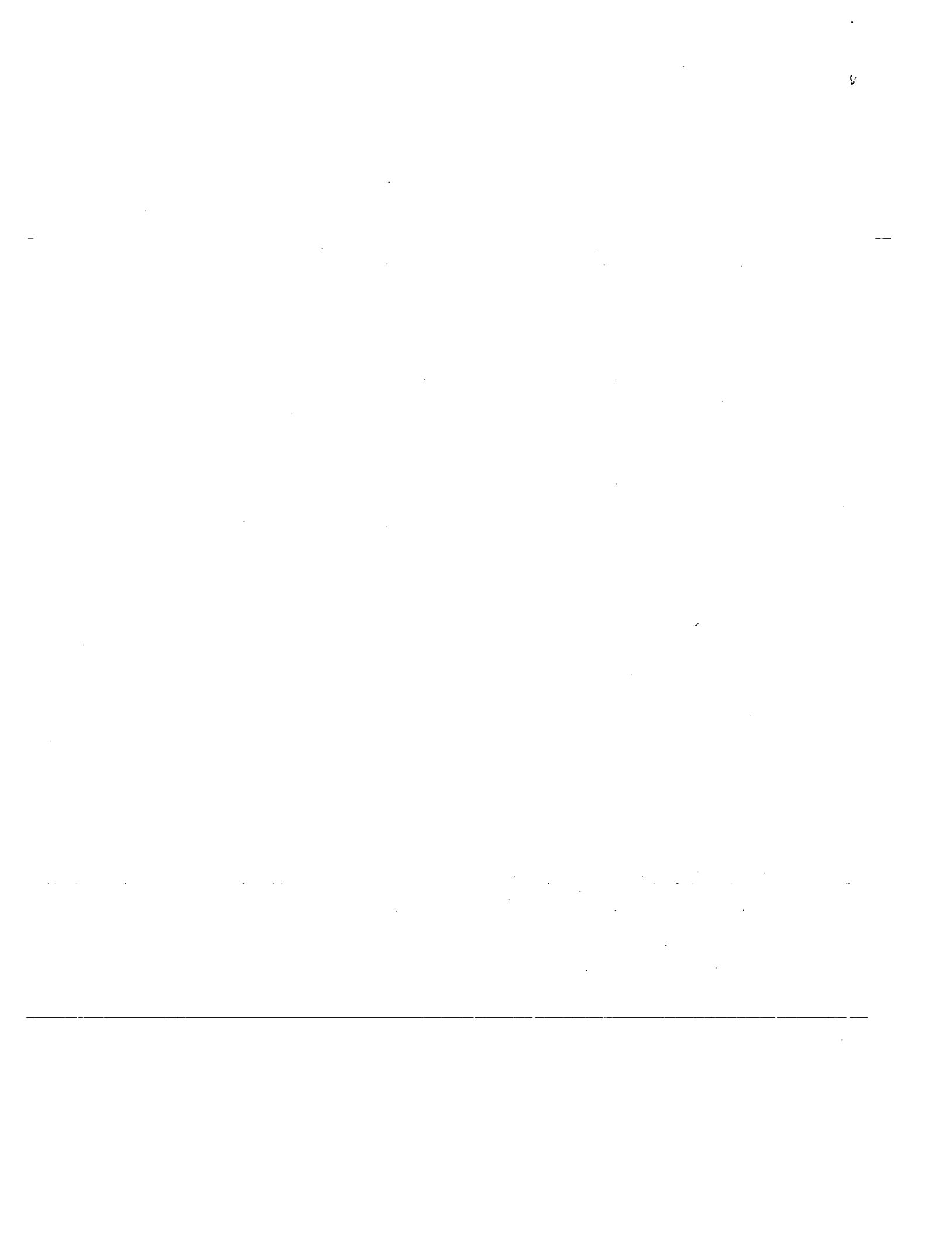
Abstract (Basic): JP 10060104 A

A polyester resin for toner contains 5 wt. % or less of tetrahydrofuran (THF)-insoluble components and has acid value of 5 mg KOH/g or less.

The distribution of the THF-soluble components comprises 1-10 wt. % of (M1) cpd. having ultrahigh-molecular wt. (MW) of 1,000,000 or more, 10-20 wt. % of (M2) cpd. having MW of 100,000, W1 of (M3) cpd. having less than 10000 and W2 of (M4) cpd. having middle MW of 10,000-100,000, where, W1 is larger than W2, and has maximum (Max) in a range of MW of 1000-10,000.

USE - The resin is suitable as an electrophotographic toner.

ADVANTAGE - The toner has low-temp. fixing properties and good anti-offsetting properties.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-60104

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 63/91	NNS	C 08 G 63/91	NNS	
G 03 G 9/087		G 03 G 9/08	3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全9頁)

(21)出願番号	特願平8-238690	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成8年(1996)8月22日	(72)発明者	奥谷 晴夫 静岡県静岡市用宗巴町3-1 株式会社巴川製紙所技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 高橋 淳一

(54)【発明の名称】 トナー用ポリエスチル樹脂、その製造方法およびそれを用いた電子写真用トナー

(57)【要約】

【課題】 低温定着性に優れ、かつオフセット防止効果に優れた接触加熱方式に適した電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】 テトラヒドロフラン (THF) 不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において、 $1 \times 10^6$  以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 $1 \times 10^5$  以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 $1 \times 10^4$  未満の領域の低分子量体の割合をW<sub>1</sub>、 $1 \times 10^4$  以上 $1 \times 10^5$  未満の中分子量体の割合をW<sub>2</sub>としたときにW<sub>1</sub> > W<sub>2</sub> なる分布を有し、 $1 \times 10^3$  以上 $1 \times 10^4$  以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価が5mg KOH/g 以下であるトナー用ポリエスチル樹脂。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラヒドロフラン(THF)不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 $1 \times 10^5$ 以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 $1 \times 10^4$ 未満の領域の低分子量体の割合を $W_1$ 、 $1 \times 10^4$ 以上 $1 \times 10^5$ 未満の中分子量体の割合を $W_2$ としたときに、 $W_1 > W_2$ なる分布を有し、 $1 \times 10^3$ 以上 $1 \times 10^4$ 以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価が5mg KOH/g以下であることを特徴とする、トナー用ポリエステル樹脂。

【請求項2】  $W_1 / W_2 = 1.3 \sim 3.5$ であることを特徴とする、請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項3】 3価以上の多価カルボン酸成分および3価以上の多価アルコール成分の少なくとも1種を含有し、3価以上の多価カルボン酸成分比率および3価以上の多価アルコール成分比率が、全モノマー成分中の2.5モル%以上10モル%以下であり、全モノマー成分中の官能基比率がCOOH/OH=0.7~0.95であることを特徴とする、請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項4】  $1 \times 10^3$ 以上 $1 \times 10^4$ 以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価と水酸価の合計が100mg KOH/g以下の線状ポリエステル樹脂を合成したのち、この線状ポリエステル樹脂に3価以上の多価カルボン酸及び3価以上の多価アルコールから選ばれた1種以上と、ジオールとジカルボン酸から選ばれた1種以上とを混合して重縮合反応させ、後から添加したモノマーの添加時のトルクを1とした場合に、その2~5倍のトルクに達したときに反応を終了することを特徴とする、請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項5】 3価以上の多価カルボン酸及び3価以上の多価アルコールの添加量が、全原料モノマーに対し、2.5モル%以上10モル%以下であることを特徴とする、請求項4記載の方法。

【請求項6】 請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂を含有する電子写真用トナー。

【請求項7】 溶融開始温度が60°C以上105°C以下であることを特徴とする、請求項6記載の電子写真用トナー。

【請求項8】 軟化点と溶融開始温度の差が15°C以上45°C以下であることを特徴とする、請求項6記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はトナー用ポリエステル樹脂、その製造方法及びそれを用いた電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターはその普及が広まるにつれて、家庭への普及及び複写機またはプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化(消費電力の削減)、印刷機と複写機との境界に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれております、また、複写機の高級化に伴い両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及してきたため、複写機及びプリンターに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性に優れ、かつ両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】これらの要求に対して従来技術では、下記のように結着樹脂の分子量や分子量分布の改良がなされている。具体的には、結着樹脂の低分子量化による低温定着化への試みである。しかし、ステレン、アクリル等のビニル系樹脂を用いたトナーでは、低分子量化によってトナーが脆くなり現像機内でのストレスによって、トナーの粉碎、キャリアー、スリープへの融着などが発生し、また長期の使用によって帶電特性の変化による画像劣化が避けられなかった。また、両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れが発生していた。一方、ポリエステル樹脂に代表される縮合樹脂での低分子量化では、融点は低下したものの、粘度低下も同時に起こり、定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じた。これを防ぐために、ポリエステル樹脂の分子量分布を広くするために、架橋構造の導入がなされている。しかし、この方法では架橋によって分子量分布は広がり、オフセット現象は抑えられるが全体の分子量が高分子化するために、低温定着性が悪化する問題があった。このため、低温定着化のためには樹脂のガラス転移点温度(Tg)を下げざるを得なかった。このように、従来技術では耐オフセット性、保存性を満足しながら、低温定着性を達成することができなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、公知のトナーにおける上述の問題点を改良し、低温で定着することができ、オフセット性においても何等問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、テトラヒドロフラン(THF)不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 $1 \times 10^5$ 以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 $1 \times 10^4$ 未満の領域の低分子量体の

割合を  $W_1$  、  $1 \times 10^4$  以上  $1 \times 10^5$  未満の中分子量体の割合を  $W_2$  としたときに、  $W_1 > W_2$  なる分布を有し、  $1 \times 10^3$  以上  $1 \times 10^4$  以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価が  $5 \text{ mg KOH/g}$  以下であることを特徴とする、トナー用ポリエステル樹脂である。

【0006】本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、線状ポリエステル樹脂に架橋剤である3価以上の多価カルボン酸及び3価以上の多価アルコールから選ばれた1種以上並びにジカルボン酸及びジオールから選ばれた1種以上を混合して得られる分岐型ポリエステル樹脂であって、架橋によるゲル分（溶剤不溶分）を極力発生しないように合成した樹脂である。すなわち溶剤であるTHF不溶分が5重量%以下となるように調製することを特徴とする。THF不溶分が5重量%より多いと、トナーとした場合にトナー溶融粘度が上がりすぎ低温での定着強度が悪化する。THF不溶分が0重量%であることが低温定着性には最も好ましい。THF不溶分は、THF 50ml中に樹脂0.5gを投入し、60°Cで3時間加熱溶解し、不溶樹脂分をフィルター（セライト#545）を數き詰めたガラスフィルターで沪過し、真空乾燥機で80°Cで乾燥し、乾燥した樹脂の重量を  $W_d$  (g) とすると、不溶分（重量%）=  $W_d / 0.5 \times 100$  で計算した値をいう。

【0007】本発明のトナー用ポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCという）によって測定されるクロマトグラムにおいて、 $1 \times 10^6$  以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下である。この割合が1重量%未満であると熱ロール定着の場合、高温オフセットが発生し、10重量%を越えるとトナーの溶融粘度が上がりすぎ、低温での定着性が低下する。また、 $1 \times 10^5$  以上の高分子量体の割合は、10重量%以上20重量%以下である。この割合が10重量%未満であると、やはり高温オフセットが発生し、20重量%を越えるとトナーの溶融粘度が上がりすぎ、低温での定着性が悪化する。さらに、 $1 \times 10^4$  未満の領域の低分子量体の割合を  $W_1$  、  $1 \times 10^4$  以上  $1 \times 10^5$  未満の中分子量体の割合を  $W_2$  としたときに、  $W_1 > W_2$  なる分布を有する。低分子量体  $W_1$  の割合が中分子量体  $W_2$  と同等もしくは少ない場合、すなわち  $W_1 \leq W_2$  であると溶融開始温度が高くなり、低温での定着性が悪化する。  $W_1$  と  $W_2$  の割合は、  $W_1 / W_2 = 1.3 \sim 3.5$  、特に  $W_1 / W_2 = 1.9 \sim 3.5$  の範囲が好ましい。また、分子量の極大値が低分子量になるほど低温定着性が良好となるが、極端に低分子量化するとやはり樹脂強度が弱くなり、現像剤の寿命が短くなるため、分子量の極大値は  $1 \times 10^3$  以上  $1 \times 10^4$  以下の領域に存在することが好ましい。さらに好ましくは  $3 \times 10^3$  以上  $6 \times 10^3$  以下である。分子量の極大値が  $1 \times 10^3$  未満であると、樹脂強度が低くなり現像剤の寿命が短くなり、 $1 \times$

$10^4$  を越えると、溶融開始温度が上昇し低温定着性が悪化する。また、樹脂の酸価は  $5 \text{ mg KOH/g}$  以下である。酸価が  $5 \text{ mg KOH/g}$  を越えると、耐湿性が問題となりトナーとしての帶電安定性が悪くなる。なお、本発明において前記トナー用樹脂の分子量分布は、前記THF不溶分を抽出する際に得られた樹脂が溶解した50mlのTHF液をそのまま使用すればよく、GPCによって次の条件で測定された値である。また、前記各分子量の割合はGPCで得られたクロマトグラムの結果を解析し、各分子量の範囲における積分値から算出するものである。GPCの測定は、温度25°Cにおいて溶媒（THF）を毎分1mlの流速で流し、濃度0.4gr/dlのTHF試料溶液を試料重量として8mg注入し測定する。また、試料の分子量測定にあたっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。また、本測定にあたり、測定の信頼性は上述の測定条件で行ったNBS706ポリスチレン標準試料 ( $M_w = 28.8 \times 10^4$ 、 $M_n = 13.7 \times 10^4$ 、 $M_w / M_n = 2.11$ ) の  $M_w / M_n$  が  $2.11 \pm 0.10$  となることにより確認できる。

【0008】本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、第1段の反応として、 $1 \times 10^3$  以上  $1 \times 10^4$  以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価と水酸基価の合計が  $100 \text{ mg KOH/g}$  以下の線状ポリエステルを合成したのち、第2段の反応として、3価以上の多価カルボン酸及び3価以上の多価アルコールから選択された1種以上とジオール及びジカルボン酸から選択された1種以上とを混合して重総合反応させることにより製造できる。

【0009】具体的にはまず、第1段の反応として、ジオールとジカルボン酸を重総合反応させ、 $1 \times 10^3$  以上  $1 \times 10^4$  以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価と水酸基価の合計が  $100 \text{ mg KOH/g}$  以下の線状ポリエステルを合成する。本反応は、ジオールとジカルボン酸の仕込みモル比をジオール/ジカルボン酸 = 0.8 ~ 1.2の範囲内とすることが好ましい。また、反応液が透明になった時点で反応を終了することにより前記の線状ポリエステルが得られる。この線状ポリエステルの分子量の極大値が  $1 \times 10^3$  未満では、ガラス転移温度が低くなり、その後の架橋樹脂合成後のガラス転移温度も低下するため保存性が悪くなる。一方、 $1 \times 10^4$  より大きいと、架橋樹脂合成後の分子量が高くなりすぎて、トナー用樹脂のTHF可溶分の分子量において、 $1 \times 10^8$  以上の超高分子量の割合が10重量%を越えたり、 $1 \times 10^5$  以上の高分子量体が20重量%を越えたり、 $W_1 > W_2$  の関係が成り立たなく可能性が高く、最終的なトナーの溶融開始温度が  $105^\circ\text{C}$  を越え、定着ロールによってトナーが十分に溶融しないため、低温定着性が悪化する。また、線状ポリエステル樹脂の酸価と水

酸基価の合計は、100mg KOH/g 以下であることが必要である。酸価と水酸基価の合計すなわち、線状ポリエステルの末端官能基数が100mg KOH/g を越えてしまうと、その後の工程で得られるトナー用ポリエステル樹脂の全体の分子量が増大し、THF 不溶分が大量に発生することにより、粘度が上昇し、低温定着性が悪化する。従って、トナー用ポリエステル樹脂の分子量を低く抑え、溶融開始温度を低くして低温定着性を良好に保つためには、前記線状ポリエステル樹脂の酸価と水酸基価の合計は100mg KOH/g 以下であることが必要であり、50mg KOH/g 以下であることが好ましい。なお、酸価及び水酸基価の測定はJIS K 0070に示された方法で行うものとする。

【0010】前記線状ポリエステルを合成するためのジオールとしては、ジエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、オクタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、スピログリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヘキシレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ヒドロベンゾイン、ビス-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス-(ヒドロキシブチル)テレフタレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビフェノール、ポリオキシプロピレン化ビフェノール等をあげることができる。

【0011】また、ジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 12-ドデカジカルボン酸、エイコサン二酸、アゼライン酸、ブラシル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、2, 3-ビペラジン・ジカルボン酸、イミノジカルボン酸、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、ビペリジン・ジカルボン酸、ピラゾールジカルボン酸、N-メチルピラゾールジカルボン酸、N-フェニルピラゾールジカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、カルバゾール-3, 6-ジカルボン酸、9-メチルカルバゾール-3, 6-ジカルボン酸、カルバゾール-3, 6-シテ酸、カルバゾール-3, 6- $\alpha$ ,  $\gamma$ '-ジケト酸及びその酸無水物及びその低級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0012】次に第2段の反応として、前記の第1段の反応終了後、降温した後、線状ポリエステル樹脂に3価以上の多価カルボン酸及び3価以上の多価アルコールから選ばれた1種以上とジオール及びジカルボン酸から選

ばれた1種以上とジカルボン酸及びジオールから選択された1種以上とを混合して重縮合反応を行い、後から添加したモノマーの添加時のトルクを1とした場合に、その2~5倍、好ましくは3~5倍のトルクに達したときに反応を終了する。この場合、3価以上の多価カルボン酸及び3価以上の多価アルコールの添加量は、全原料モノマーに対し、2. 5モル%以上10モル%以下である。3価以上の多価カルボン酸及び3価以上の多価アルコールの添加量が2. 5モル%未満であると、分子量分布が十分に増大せず、高温でオフセットが発生し、10モル%を越えると分子量が増大し、粘度が上昇し低温定着性が悪化する。また、第1段及び第2段の合計モノマー仕込時の換算で官能基の比率がCOOH/OH=0. 7~0. 95の範囲内になる添加量でモノマーを添加する。COOH/OH=0. 7未満であると、水酸基価が増大するため耐湿性が悪化し、トナーのブロッキングの原因となる。逆にCOOH/OH=0. 95を越えると残存酸価が大きくなり、重縮合反応の制御が困難となり好ましくない。この第2段目の重縮合工程を取ることによって、3価以上の多価モノマーを使用しても分子量の増大の少ない、すなわち分子量の低いトナー用ポリエステル樹脂を形成できる。なお、第2段目の反応に用いるモノマーの添加は同時かあるいはできる限り短時間に投入することが分子量分布を目的の領域内にするため好ましい。

【0013】前記第2段の重縮合反応に使用されるジカルボン酸及びジオールは第1段に記載の化合物を使用することができる。3価以上のカルボン酸としては、トリメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、ピリシントリカルボン酸、ピリジン-2, 3, 4, 6-テトラカルボン酸、1, 2, 7, 8-テトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等が例示され、これらの酸無水物、およびこれらの低級アルキルエステル類が使用できる。

【0014】また、3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルブロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールブロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が例示される。

【0015】次に、本発明の電子写真用トナーについて説明する。本発明の電子写真用トナーは、前記ポリエステル樹脂の他に、他の樹脂、着色剤、磁性体、帶電制御剤、及びその他の添加剤を混合し、熱溶融混練、粉碎、分級することにより製造できる。混合にはスーパーミキ

サー等、熱溶融混練には1軸押出混練機、2軸押出混練機、エクストルーダー、ローラーミキサー、バンパリーミキサー、加圧ニーダー等が使用され、粉碎にはジェットミル、分級には乾式気流分級機が使用される。

【0016】本発明の電子写真用トナーの結着樹脂としては、本発明のトナー用ポリエステル樹脂の他に、スチレン系樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂等の樹脂を配合してもよい。

【0017】本発明の電子写真用トナーの着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、マラカイトグリーン、ランプブラック、ローダミンB、キナクリドン等が挙げられる。着色剤の添加量は樹脂に対して、1～20重量%である。電荷制御剤としては、正帯電トナー用としてニグロシン染料、アンモニウム塩、アジン等を樹脂に対して0.1～10重量%添加する。ポリエステル樹脂を使用したトナーは、一般に負帯電性を与えるが、必要に応じて負帯電トナー用電荷制御剤を加える際は、クロム錯体及び鉄錯体等を使用する。また、負帯電性が強すぎる時には、上記正帯電性電荷制御剤を添加して、中和することも可能である。

【0018】本発明の電子写真用トナーに用いられる磁性体としては、フェライト、マグネットイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物のほか、強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅を含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸価クロム等を用いることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1～1ミクロンの微粉末の形で結着樹脂中に均一に分散される。その含有量は、トナー100重量部当たり20～70重量部、好ましくは40～70重量部である。

【0019】本発明の電子写真用トナーは、フェライト粉や鉄粉などよりなるキャリアーと混合されて二成分系現像剤とされる。また磁性体を含有する時は、キャリアーと混合せずにそのまま一成分系現像剤として使用してもよく、キャリアーと混合して二成分系現像剤として使用してもよい。さらに非磁性一成分の現像方法にも使用できる。

【0020】また、電子写真用トナーの溶融特性としては、より低温での定着性を向上させるために、その溶融開始温度は60℃以上105℃以下、特に60℃以上100℃以下が好ましい。溶融開始温度が60℃未満であると、トナーのブロッキング性が悪化し保存性に問題が生じる場合があり、105℃を越えると低温定着性が悪化するので好ましくない。また、十分な定着温度幅（非オフセット温度幅）を持たせるために、高温での溶融粘

度の低下が少ない方が好ましく、軟化点と溶融開始温度の差は15℃以上45℃以下であることが好ましい。15℃未満の場合は定着温度幅が狭くなり、45℃を越えると耐オフセット性は良好に維持できるが、低温定着性が悪化するため好ましくない。

【0021】前記溶融開始温度とは、下記の測定器及び測定条件におけるプランジャーの降下温度を意味する。また、軟化点とは、プランジャーの降下開始温度から降下終了温度までの中点の温度を意味する。

測定器：島津製作所製の高架式フローテスターCF-500。

測定条件：プランジャー：1cm<sup>2</sup>、ダイの直径：1mm、ダイの長さ：1mm、荷重：20kgf、予熱温度：50～80℃、予熱時間：300sec、昇温速度：6℃/min。

【0022】

【実施例】以下に本発明の樹脂の合成例及びその樹脂を用いた電子写真用トナーにつき、より詳細に説明する。なお、実施例中の部は重量部を意味する。

実施例1

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA[2,2'-ビス[4-(2-ヒドロキシプロピレンオキシ)フェニル]プロパン]344g(1モル)とテレフタル酸149.4g(0.9モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、温度計、トルクメーター付攪拌装置、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーターで加熱し、200℃の反応温度で窒素気流下で、加熱攪拌した。水の流出が終了した後、約1時間かけ230℃まで昇温し、2時間加熱攪拌することによって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は0.42×10<sup>4</sup>であり、酸価と水酸基価の合計は65mgKOH/gであった。次に、約1時間かけて200℃に降温した後、ペンタエリスリトール13.6g(0.1モル)、エイコサン二酸20.5g(0.06モル)及びジブチル錫オキシド0.6gを投入し、そのまま1時間加熱攪拌した。その後、220℃に昇温し2時間加熱攪拌した。水の流出終了後、反応器内を5Torrに減圧し、後から添加したモノマーの添加時の4倍のトルクに達した時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Aを得た。

【0023】実施例2

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)とイソフタル酸149.4g(0.9モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は0.41×10<sup>4</sup>であり、酸価と水酸基価の合計は70mgKOH/gであった。次に、トリメチロールプロパン24.15g(0.18モル)、

ドデカン二酸18.4g(0.08モル)及びジブチル錫オキシド0.5gを投入し、実施例1と同様の操作によって、後から添加したモノマーの添加時の4倍のトルクに達した時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Bを得た。

【0024】実施例3

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)とテレフタル酸132.8g(0.8モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は $0.5 \times 10^4$ であり、酸価と水酸基価の合計は60mgKOH/gであった。次に、1,2-ドデカンジオール20.2g(0.1モル)、ブタンテトラカルボン酸18.7g(0.08モル)及びジブチル錫オキシド0.5gを投入し、実施例1と同様の操作によって、後から添加したモノマーの添加時の4倍のトルクに達した時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Cを得た。

【0025】実施例4

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)、イソフタル酸141.2g(0.85モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は $0.4 \times 10^4$ であり、酸価と水酸基価の合計は78mgKOH/gであった。次に、ブタンテトラカルボン酸11.7g(0.05モル)、トリメチロールプロパン13.4g(0.1モル)、1,2-ドデカンジオール10.1g(0.05モル)及びジブチル錫オキシド0.3gを投入し、実施例1と同様の操作によって、後から添加したモノマーの添加時の4倍のトルクに達した時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Dを得た。

【0026】実施例5

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)とテレフタル酸149.4g(0.9モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は $0.6 \times 10^4$ であり、酸価と水酸基価の合計は58mgKOH/gであった。次に、トリメリット酸21g(0.1モル)、ペンタエリスリトル6.8g(0.1モル)、1,12-ドデカンジカルボン酸12.9g(0.05モル)及びジブチル錫オキシド0.3gを投入し、実施例1と同様の操作によって、後から添加したモノマーの添加時の4倍のトルクに達した時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Eを得た。

【0027】比較例1

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)とイソフタル酸149.4g(0.9モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は $0.42 \times 10^4$ であり、酸価と水酸基価の合計は64mgKOH/gであった。次に、トリメチロールプロパン6.7g(0.05モル)、ドデカン二酸23g(0.1モル)及びジブチル錫オキシド0.6gを投入し、実施例1と同様の操作によって、後から添加したモノマーの添加時の1.5倍のトルクに達した時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Fを得た。

【0028】比較例2

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)とテレフタル酸141.2g(0.85モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は $0.4 \times 10^4$ であり、酸価と水酸基価の合計は78mgKOH/gであった。次に、ペンタエリスリトル27.2g(0.2モル)、ブタンテトラカルボン酸23.4g(0.1モル)、エイコサン二酸34.2g(0.1モル)及びジブチル錫オキシド0.6gを投入し、実施例1と同様の操作によって、攪拌機に樹脂が巻き付いた時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Gを得た。

【0029】比較例3

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)とテレフタル酸124.6g(0.8モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は $0.48 \times 10^4$ であり、酸価と水酸基価の合計は65mgKOH/gであった。次に、ペンタエリスリトル20.4g(0.15モル)、エイコサン二酸20.5g(0.06モル)及びジブチル錫オキシド0.6gを投入し、実施例1と同様の操作によって、攪拌機に樹脂が巻き付いた時点で反応を終了し、トナー用ポリエステル樹脂Hを得た。

【0030】比較例4

ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA344g(1モル)とイソフタル酸166.1g(0.9モル)及びジブチル錫オキシド0.05gをガラス製1リットルの4口フラスコに入れ、実施例1と同様の操作によって線状ポリエステル樹脂を合成した。このポリエステル樹脂の分子量の極大値は $0.41 \times 10^4$ であり、酸価と水酸基価の合計は72mgKOH/gであった。次に、トリメチロールプロパン26.8g(0.2モル)、1,12-ドデカンジカルボン酸64.5g(0.25モル)

ル) 及びジブチル錫オキシド 0.6 g を投入し、実施例 1 と同様の操作によって、攪拌機に樹脂が巻き付いた時点で反応を終了し、トナー用ポリエスチル樹脂 I を得た。

#### 比較例 5

実施例 1 で用いたモノマーを全て最初に仕込み、200 ~ 220°C の条件下で 1 段階の重縮合反応を行い、トナー用ポリエスチル樹脂 J を得た。これらのトナー用ポリエスチル樹脂 A ~ J の物性値を表 1 に示す。

ポリエスチル樹脂	9.7 部
カーボンブラック (三菱化学社製: MA-100)	6.5 部
クロム系錆塗料 (保土谷化学工業社製: TRH)	2 部
低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業社製: ビスコール 330P)	3 部

【0032】前記の電子写真用トナーについて、下記の試験を行った。

(1) 非オフセット温度領域及び非オフセット温度幅  
電子写真用トナー 4 部と樹脂被覆を施してないフェライトキャリア (パウダーテック社製: FL-1020) 9.6 部を混合して、二成分系現像剤を作製した。この現像剤を使用して市販の複写機 (三洋電機社製: Z-133) により A4 の転写紙に縦 2 cm、横 5 cm の帯状の未定着画像を複数作製した。次いで、表層がテフロンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が 1 kg/cm<sup>2</sup>、及びロールスピードが 200 mm/sec になるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー画像の定着を行った。このとき余白部分にトナー汚れが生じるか否かの

【0031】次に、実施例及び比較例のトナー用ポリエスチル樹脂と他の原料とを下記の配合比にてスーパーミキサーで混合し、溶融混練後、粉碎分級して平均粒径 1.1 μm の粒子を得た後、疎水性シリカ (日本エアロジル社製: R-972) 0.3 部をヘンシェルミキサーによって該樹脂に付着させ負帯電性の電子写真用トナーを得た。これらの電子写真用トナーの T<sub>g</sub> 等の特性値の評価結果を表 1 に示す。

観察を行い、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とし、非オフセット温度領域の最大値と最小値の差を非オフセット温度幅とした。

#### 【0033】(2) 定着強度

前記定着機の熱定着ロールの表面温度を 130°C に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着を行った。そして、形成された定着画像の画像濃度を反射濃度計 (マクベス社製: RD-914) を使用して測定した後、該定着画像に対して綿バッドによる摺擦を施し、次いで同様にして画像濃度を測定した。得られた測定値から、下記式によって定着強度を算出し、低温定着トナーの指標とした。結果を表 1 に示す。

【数 1】定着強度 = (摺擦後の定着画像の画像濃度 / 摺擦後の画像濃度) × 100

#### 【0034】

【表 1】

実施例	被説明				
	1	2	3	4	5
樹脂No.	A	B	C	D	E
THF 不溶分 (重量%)	0. 8	4. 5	1. 5	3. 8	2. 3
THF	1×10 <sup>-4</sup> 以上	3. 8	6. 7	5. 8	8. 6
可溶分	1×10 <sup>-4</sup> 以上	1. 1. 6	18. 8	10. 5	15. 6
の分子 量	W <sub>1</sub> : 1×10 <sup>-4</sup> 未満	60. 3	48. 2	62. 3	52. 3
W <sub>2</sub> : 1×10 <sup>-4</sup> 以上	1×10 <sup>-4</sup> 未満	28. 1	93. 0	27. 2	32. 1
W <sub>1</sub> / W <sub>2</sub>	2. 14	1. 46	2. 29	1. 63	1. 33
極大過分子量 (×10 <sup>4</sup> )	0. 45	0. 38	0. 52	0. 40	0. 63
機械 (mg KOH / g)	3. 5	2. 3	4. 2	2. 8	4. 8
T <sub>g</sub> (°C)	61	60	63	62	65
溶融開始温度	98	102	99	100	104
軟化点 (°C)	125	132	128	130	135
ナ 非オフセット溶融開始温度 (°C)	27	30	29	30	31
非オフセット溶融領域 (°C)	105	110	110	110	115
1	~	~	~	~	~
非オフセット温度 (°C)	110	115	110	115	105
定着強度 (%)	92	90	88	86	82

【0035】表1の結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーの非オフセット温度領域は、低温度から高温度までオフセット発生もなく、非オフセット温度幅も100°C以上の幅を有することから、実用上十分な範囲を維持していることが確認された。また、130°Cの定着温度における定着強度が、80%以上であり実用上十分な定着強度を有することから、低温定着性に優れていることが確認された。さらに、現像された画像の画像濃度も十分であり、非画像部分のかぶり等もなく、実用上十分なものであった。また、前項(1)における実施例の各現像剤及び複写機を使用して、10000枚までの連続コピー試験を行った。その結果、全ての実施例において、ブローオフ摩擦帶電量測定装置(東芝ケミカル社製)による、摩擦帶電量が初期から10000枚ま

での間、 $-25 \mu C/g \sim -29 \mu C/g$ の値で推移し、画像濃度も初期から10000枚までの連続コピーの過程で、1.4以上を維持し、また色差計(日本電色社製: Z-1001DP)で測定した非画像部の地かぶりも、0.6以下であり、実用上問題のないことが確認された。さらに該トナーを50°Cに2日間放置しても、ブロッキング、ケーリングの発生は認められなかった。

## 【0036】

【発明の効果】本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、溶融粘度の低い低分子量のポリエステル系樹脂に、溶媒不溶分の少ない一定の高分子量分を持たせているため、トナー化した場合オフセット現象を防止できる。また、低分子量体を一定の範囲にコントロールするため、溶融開始温度の上昇が抑えられ、低温定着性を満足すること

ができる。また、中分子量体を一定の範囲にコントロールすることにより、定着後のトナー層の強度が向上するため、定着強度が向上し、両面コピーの汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止することができる。従って、分子量の分布を低温定着性と耐オフセット性を同時に満足させる範囲にコントロールする製造方法

をとることにより、従来使用されていた、スチレン系もしくはポリエステル系樹脂を用いたトナーでは達成できなかった、低温定着を得ることができる。よって、複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力を削減することができ、ロールの低圧力化による機械コストの削減、複写速度の高速化等に極めて有効である。

